

Helsinki 11.5.2004

E T U O I K E U S T O D I S T U S
P R I O R I T Y D O C U M E N T

REC'D 03 JUN 2004

WIPO

PCT



Hakija
Applicant

1. Finnish Chemicals Oy, Helsinki
2. Stora Enso Oyj, Helsinki

Patentihakemus nro
Patent application no

20030541

Tekemispäivä
Filing date

10.04.2003

Kansainvälinen luokka
International class

B41N

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä polymeeripinnoitteisen paperin tai kartongin käyttämiseksi
painatusalustana, saatava painotuote sekä pinnoitteen käyttö"

Tätten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä,
Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä,
patenttivaatimuksista, tiivistelmästä ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the
description, claims, abstract and drawings originally filed with the
Finnish Patent Office.

Markkula Tehikoski
Markkula Tehikoski,
Apulaistarkastaja

**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001
Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No.
1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and
Registration of Finland.

BEST AVAILABLE COPY

Menetelmä polymeeripinnoitteisen paperin tai kartongin käyttämiseksi painatusalustana, saatava painotuote sekä pinnoitteen käyttö

Keksintö koskee menetelmää polymeeripinnoitteisen paperin tai kartongin käyttämiseksi painatusalustana. Lisäksi eksintö käsittää menetelmää käytettäessä saatavan painotuotteen sekä paperilla tai kartongilla olevan pinnoitteen käytön painopinvana.

Painotuotteet, jotka aikoinaan päätyivät jätteenä kaatopaikoille, hyödynnetään nykyisin pääasiallisesti kierrättämällä ne uusiopaperiksi tms. kierrätystuotteiksi. Polymeeripinnoiteista painetuista papereista ja kartongeista, joita käytetään ennen muuta pakausmateriaaleina, polymeerit voidaan erottaa kierrätyskuidun pulppointivaiheessa ja hyödyntää sen jälkeen polttoaineena.

Polymeeripinnoitteisia painotuotteita on valmistettu painamalla paperi tai kartonki tavanomaisin painatusmenetelmin ennen sen pinnoitusta transparentilla polymeeri-kerroksella, jolloin painatus jää valmiin tuotteen kerrosrakenteen sisään. Menettelyn haittana on se, että painatusvaihe on sidottu osaksi materiaalin valmistusprosessia. Oleellisesti joustavampaan tuotantoon päästään, jos painatusalustana voidaan käyttää valmiiksi pinnoitettua paperia tai kartonkia. Tunnetaan esim. menetelmää polymeeripinnoiteseen paperin tai kartongin painamiseksi elektrofotografisesti vrt. esim. US-patentijulkaisu 5 741 572, joskin näissä on esiintynyt ongelmia painovärin kiinnitymisessä ja painojäljen laadussa riippuen materiaalien sähköisistä ominaisuuksista. Eri polymeerilaatujen on havaittu soveltuvan hyvin eri tavoin kuivatoonerilla tapahtuvaan digitaalipainatuukseen.

Edellä mainitut tunnetut polymeripintaisten painotuotteiden valmistustekniikat perustuvat kaikki painatusalustan kertakäyttöisyyteen. Kierrätysprosesseissaakin materiaali hajotetaan, kuidut otetaan talteen ja valmistetaan uusiopaperiksi tai -kartongiksi, joka sitten voidaan käyttää uuden painatuksen painatusalustaksi. Ratkaisevan parannuksen tähän toisi teknikka, joka sallisi painatusalustan toistuvan käytön sellaisenaan. Painatuksen tulee tällöin olla poistettavissa painopinnasta yksinkertaisin keinoin itse painopintaa millään tavoin vahingoittamatta.

Kirjallisuudesta tunnetaan joitakin yrityksiä edellä mainitun ongelman ratkaisemiseksi. DE-hakemusjulkaisussa 19958258 A1 on kuvattu painatusalustana käytetty polymeerilaminaatti tai polymeeripinnoiteinen, vettä hylkivä paperi, jolta painoväri on poistettavissa pinnoitetta vedessä paisuttamalla ja mekaanisesti harjaamalla. Sen

jälkeen painopinta on käsiteltävä pinta-aktiivisella aineella tai hienojakoisten partikkelien dispersiolla, joka palauttaa materiaalin soveltuvaksi käyttöön kopio- tai painokoneessa. JP-patentijulkaisussa 4091298 esitetään painovärin poisto kuitupohjaiselta painopaperilta kastamalla paperi pinta-aktiivista ainetta sisältävään liuokseen, pesemällä paperi ultraäänisen avulla ja lopuksi kuivaamalla paperi kuumalla ilmalla. DE-hakemusjulkaisussa 4132288 A1 on kuvattu lähtökohtaisesti erilainen ratkaisu, joka ei perustu painovärin käyttöön vaan jossa painatus tuotetaan painopaperin pinnoitteeseen laserin aikaansaamalla värimuutosreaktiolla, joka on palautuva. Painatus on siten häivytettävissä laserilla tai lämmön avulla, minkä jälkeen materiaali on käytettävissä uudelleen.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksesta on muodostaa uudelleen käytettävän painatusalustan ongelmaan entistä yksinkertaisempi ratkaisu, joka perustuu painovärin poistamiseen alustalta käyttökertojen välillä liuottimella pesemällä ilman mitään muita toimenpiteitä. Keksintö perustuu polysiloksaanipinnoitteiseen paperiin tai kartonkiin, jonka painettavuus on kokeissa osoittautunut hyväksi ja jolta painoväri on saatu helposti poistetuksi polysiloksaanista muodostuvaa painopintaa vahingoittamatta tai sen uudelleen painatettavuutta heikentämättä. Keksinnön mukaiselle menetelmälle on täten tunnusomaista se, että painatusalustaa, jonka polymeerinen painopinta muodostuu polysiloksaanista, käytetään toistuvasti poistamalla jo kerran painetulta painopinnalta painoväri liuottimen avulla ja suorittamalla sen jälkeen painoväristä puhdistetulle pinnalle uusi painatus.

Polysiloksaanit ovat hybridipolymeereja, jotka ovat luonteeltaan osaksi epäorgaanisia ja osaksi orgaanisia. Polysiloksaanit käsittevät ketju- ja/tai verkkorakenteen, joka sisältää vuorottelevien pii- ja happiatomien muodostamia ketjuja, joihin on kiinnittynyt orgaanisia, hiiliperustaisia sivuketjuja ja/tai ristisiltoja. Polysiloksaanipinnoite on valmistettavissa polymeroimalla reaktiivisia orgaanisia ryhmiä sisältävä piiyhdiste, kuten silaani, joko sellaisenaan tai, suositeltavammin, puhtaasti orgaanisen reaktiivisen komponentin, kuten epoksidihartsin tai diolin, kanssa siten, että silaani muodostaa syntyvän polymeerin epäorgaanisen ketju- tai verkkorakenteen, johon reaktiivinen orgaaninen yhdiste liittyy sivuketjuksi tai rakennetta verkkouttavaksi ristisilloiksi. Polysiloksaanipinnoitteiden valmistus voi tapahtua sooligeelitekniikalla, jossa osittain polymeroitunut, vielä juoksevassa tilassa oleva reaktioseos levitetään paperi- tai kartonkialustalle, jolla pinnoite kovetetaan lämmön tai säteilytyksen avulla. Polysiloksaanipinnoitteisten paperien ja kartonkien valmistusta on kuvattu yksityiskohtaisemmin mm. US-patentijulkaisuissa 6 200 644 B1 ja

6 307 192 B1, jotka tällä viittauksella sisällytetään osaksi esillä olevaa patenttiselitystä.

Kuten mainituista US-patentijulkaisuista 6 200 644 B1 ja 6 307 192 B1 käy selville, riippuvat polysiloksaanipinnoitteiden fysikaaliset ominaisuudet polymerointiin 5 osallistuvista reagoivista komponenteista, ja komponenttien sopivalla valinnalla voidaan säädellä pinnoitteen ominaisuuksia painottaen niitä joko enemmän organiseen tai enemmän epäorganiseen suuntaan. Tällä tavoin säädettäviä pinnoitteen ominaisuuksia ovat mm. sen kiilto, taipuisuus ja kovuus. Tyypillisiä polysiloksaanipinnoitteiden ominaisuuksia puhtaasti orgaanisiin polymeeripinnoitteisiin verrattuna 10 ovat kuitenkin pinnan suuri kiilto, suhteellinen kovuus sekä erittäin hyvä kuumuden kesto. Lisäksi eksinnön kannalta keskeinen polysiloksaanipinnoitteen ominaisuus on sen kyky sietää voimakkaita orgaanisia liuottimia vahingoittumatta.

Keksintöön erityisen hyvin soveltuivia painovärejä ovat polymeeriperustaiset, jauhemaiset kuivatoonerit, joilla painatus tapahtuu elektrofotografisesti. Elektrofotografisessa painatuksessa, jota on selostettu yksityiskohtaisesti mm. EP-hakemusjulkaisussa 629930, painatusasema käsittää kiertyvän telan, jonka pinta varataan sähköisesti ja jolle muodostetaan digitaalisen informaation mukaisesti varauksia muuttava latentti kuva, joka kehitetään tuomalla telalle vastakkaisesti varautuneita tooneripartikkeleita kuvala vastaavasti. Partikkeleista koostuva kuva siirretään sitten telan 20 sivutse ohjattuun paperiin, mikä voi tapahtua esim. sähkökentässä, joka imkee tooneripartikkeliit telalta paperin painopintaan. Lopuksi tooneripartikkeliit kiinnitetään painopintaan sulattamalla toonerin polymeerikomponentti IR-säteilytyksellä.

Paperin tai kartongin eksinnön mukaisesti polysiloksaanista muodostuva painopinta on edellä olevan mukaiseen elektrofotografiseen painatukseen erittäin hyvin soveltuva. Pinta on tasainen ja sen sähköiset ominaisuudet ovat tooneripartikkelienvastaanottamisen kannalta edulliset siten, että tuloksena on hyvälaatuinen painojälki. Tasaisella pinnalla toonerin kulutus on pieni, ja painopinnan sähköjohtavuus on riittävän alhainen estämään toonerin levämisen mutta kuitenkin riittävä johtamaan 25 osan partikkelienvarauksesta pois painopinnasta niin, että painotuotteet eivät varauksen johdosta takerru toisiinsa. Tarttumattomuuteen myötävaikuttaa myös polysiloksaanipinnoitteen alhainen kitkakerroin. Pinnoitteen sähköiset ominaisuudet ovat myös oleellisesti riippumattomia ilman kosteudesta, jolloin korkea ilman kosteus ei 30 pääse sähköjohtavuutta kasvattamalla haittaamaan painatusprosessia.

Polysiloksaanista muodostuva painopinta on lämpöä hyvin sietävänä edullinen 35 myös IR-säteilytyksellä tapahtuvan toonerin kiinnityksen kannalta. Tyypillisiä kui-

vatoonereiden sisältämiä polymeereja ovat polyesterit sekä styreeni-akrylaattikopolymeerit, jotka sulavat paljon alemissa lämpötiloissa kuin polysiloksaanipinnoite ja joiden sisältämillä karboksyyliryhmillä on voimakas affinitetti polysiloksaanipinnoitteeseen vapaisiin funktionaalisiin ryhmiin. Mainittujen toonerin kantajapolymerien adheesiopolysiloksaanipinnoitteeseen on siten riittävä estämään raaputtamalla tapahtuvan painatuksen irrottamisen painopintaa vahingoittamatta. Painatus on kuitenkin helposti ja jälkiä jättämättä poistettavissa painopinnasta liuotinpesulla. Painopinnan puhdistettavuus, joka on varmennettu eksinnöllä suoritetuissa kokeissa, selittyy liuottimen ja painatuksen muodostavan toonerin keskinäisellä affinitetilla, joka ylittää vastaavan toonerin ja polysiloksaanin välillä.

Painopinnan puhdistukseen erityisen sopiva liuotin on asetoni, jota on käytetty jäljempänä esityyissä suoritusesimerkeissä. Kokeissa myös etyliasettaatti ja metyyli-, isobutyylketoni on havaittu hyvin toimiviksi sekä polyesteripohjaisten että styreeni-akrylaattipohjaisten painovärien poistamisessa.

Keksinnön mukainen painotuote, joka syntyy edellä kuvatun painatusmenetelmän kunkin painuskerran tuloksena, on tunnettu siitä, että sen muodostaa polysiloksaanipinnoitten paperi tai kartonki, jonka painopintaan polymeeriperustaisen toonerin muodostama painatus on kiinnittynyt siten, että se on poistettavissa orgaanisella liuottimella pintaa vahingoittamatta. Polysiloksaanipinnoite voi olla ainoastaan paperin tai kartongin toisella puolella, tai vaihtoehtoisesti paperin tai kartongin kumpikin puoli voi olla varustettu polysiloksaanipinnoitteella. Jos kumpikin puoli on pinnoitettu, voi eksinnön mukaisessa painotuotteessa olla painatuksia joko vain sen toisella puolella tai sen kummallakin puolella. Esim. tuotteen liuottimella tapahtuva puhdistusta ajatellen sen kummankin puolen varustaminen suojaavalla polysiloksaanipinnoitteella voi olla eduksi, vaikka painatus vaadittaisiin vain tuotteen toiselle puolelle.

Keksintö käsitteää edelleen kuitupohjalle muodostetun polysiloksaanipinnoitten käytön toistuvasti käytettävänä elektrofotografisen painatuksen painopintana, joka painuskertojen välillä puhdistetaan painovärin poistavalla orgaanisella liuottimella.

Keksintö valaistaan seuraavilla esimerkeillä 1-5, jotka kuvaavat polysiloksaanipinnoitteesta kartongista muodostuvan painatalustan valmistusta. Esimerkin 5 mukaisesti saadulle materiaalille on edelleen suoritettu elektrofotografinen koepainatus sekä painopinnan liuotinpuhdistus.

Painatusalustan valmistus

Esimerkki 1

24,83 grammaa metakryylioksipropyyltrimetoksisilaania ja 5,35 grammaa γ -glysidoksisipropyyltrimetoksisilaania sekoitettiin keskenään. Seokseen lisättiin 5 9,13 grammaa 2,2-bis(4-hydroksifenyli)propaania. Seos hydrolysoitiin lisäämällä siihen vähitellen 1,19 grammaa 0,1M suolahappoa. Seokseen lisättiin noin vuorokauden kuluttua 2,00 g piidioksidia. Piidioksidin liuettua seokseen lisättiin 10 1,04 grammaa 1-metyyli-imidatsolia. Seoksella suoritettiin kartongin pinnoitus 1 vuorokauden kuluessa 1-metyyli-imidatsoli lisäyksen jälkeen. Pinnoitetta pidettiin uunissa 160 °C:ssa kahden minuutin ajan.

Esimerkki 2

35,37 grammaa γ -glysidoksisipropyyltrimetoksisilaania ja 9,13 grammaa 2,2-bis(4-hydroksifenyli)propaania sekoitettiin keskenään. Seos hydrolysoitiin lisäämällä 15 siihen vähitellen 1,78 grammaa 0,1M suolahappoa. Seokseen lisättiin noin vuorokauden kuluttua 2,00 g piidioksidia. Piidioksidin liuettua seokseen lisättiin 0,62 grammaa 1-metyyli-imidatsolia. Seoksella suoritettiin kartongin pinnoitus 1 vuorokauden kuluessa 1-metyyli-imidatsoli lisäyksen jälkeen. Pinnoite kovetettiin uunissa 160 °C:ssa kahden minuutin aikana.

Esimerkki 3

20 37,26 grammaa γ -glysidoksisipropyylimetyyliacetoksisilaania ja 9,13 grammaa 2,2-bis(4-hydroksifenyli)propaania sekoitettiin keskenään. Seos hydrolysoitiin lisäämällä siihen vähitellen 1,78 grammaa 0,1M suolahappoa. Seokseen lisättiin noin vuorokauden kuluttua 2,00 g piidioksidia. Piidioksidin liuettua seokseen lisättiin 25 0,62 grammaa 1-metyyli-imidatsolia. Seoksella suoritettiin kartongin pinnoitus 1 vuorokauden kuluessa 1-metyyli-imidatsoli lisäyksen jälkeen. Pinnoite kovetettiin uunissa 160 °C:ssa kahden minuutin aikana.

Esimerkki 4

Meneteltiin kuten esimerkissä 3, mutta 2,2-bis(4-hydroksifenyli)propaanin määrä oli 13,70 grammaa.

Esimerkki 5

Meneteltiin kuten esimerkissä 3, mutta 2,2-bis(4-hydroksifenyli)propanin määrä oli 6,84 grammaa.

Koepainatuukset ja painovärin poisto

5 Esimerkki 6

Esimerkin 3 mukaisesti saatu pinnoitettu kartonki, jossa kartonkipohjan paino oli 275 g/m² ja pinnoitten paino oli noin 20 g/m², painettiin elektrofotografisesti jauhemaisella styreeniakrylaattipohjaisella kuivatoonerilla, joka kiinnitettiin painopintaan sulattamalla tooneri lämpötilassa 160 °C. Sen jälkeen suoritettiin painopinnan puhdistus pesemällä painoväri pois asetonilla.

Painopinnasta ajettiin oheisessa kuvassa 1 nähtävät FTIR (Fourier transform infrared)-spektrit ennen painatusta (käyrä A), painettuna (käyrä B), sekä 15 min asetonilla suoritetun puhdistuksen jälkeen (käyrä C). Painetun pinnan käyrässä B esiintyvät toonerin styreeniakrylaatista johtuvat selkeät piikit aaltoluvulla 1712 cm⁻¹ ja 1516 cm⁻¹, jotka puuttuvat puhtaan, painamattoman pinnan käyrästä A. Asetonilla puhdistetun pinnan käyrä C on oleellisesti identtinen painamattoman pinnan käyrän A kanssa, osoittaaen toonerin täydellisen poistumisen sekä pinnan vahingoittumattomuuden.

Esimerkki 7

Esimerkin 3 mukaisesti saatu kartonki painettiin ja sen jälkeen puhdistettiin asetonilla kuten esimerkissä 6. Asetonilla puhdistetulle painopinnalle suoritettiin sitten uusi painatus samaan tapaan kuin ensimmäisellä painatuskerralla. Tästä toistamiseen painetusta painopinnasta ajettiin FTIR-spektri, joka on oheisen kuvan 2 käyrä B. Lopuksi painopinta puhdistettiin jälleen asetonilla, ja siitä ajettiin kuvan 2 käyrä C. Käyrä A on ajettu puhtaasta painopinnasta ennen yllämainittuja toistettuja painatuksia. Käyrän B vastaavuus esimerkin 6 mukaisen, kertaalleen painetun pinnan käyrän (kuvion 1 käyrä B) kanssa, samoin kuin käyrien A ja C yhdenmukaisuus, osoittavat painopinnan kestävän toistuvia painatuskertoja ja niiden välisiä puhdistuksia muuttumattomana ja painatusominaisuutensa säilyttäen.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä polymeeripinnoitteisen paperin tai kartongin käyttämiseksi painatusalustana, **tunnettu** siitä, että alustaa, jonka polymeerinen painopinta muodostuu polysiloksaanista, käytetään toistuvasti poistamalla jo kerran painetulta painopinnalta painoväri liuottimen avulla ja suorittamalla sen jälkeen painoväristä puhdistetulle pinnalle uusi painatus.
2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että painatus tapahtuu polymeeriperustaisella kuivatoonerilla, joka kiinnitetään sulattamalla painopintaan.
- 10 3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että toonerin perustana oleva polymeeri on karboksyyliryhmää sisältävä polyesteri tai styreeni-akrylaattikopolymeeri.
4. Patenttivaatimuksen 2 tai 3 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että painatus tapahtuu elektrofotografisesti saattamalla tooneripartikkeliit sähkökentässä painopintaan.
- 15 5. Jonkin edellisen patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että painovärin poistava liuotin on orgaaninen liuotin, kuten asetoni.
6. Painotuote, **tunnettu** siitä, että sen muodostaa polysiloksaanipinnoitteinen paperi tai kartonki, jonka painopintaan polymeeriperustaisen toonerin muodostama painatus on kiinnittynyt siten, että se on poistettavissa orgaanisella liuottimella pintaan vahingoittamatta.
- 20 7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen painotuote, **tunnettu** siitä, että toonerin perustana oleva polymeeri on polyesteri tai styreeni-akrylaattikopolymeeri, joka on sulatettu kiinni polysiloksaanin muodostamaan painopintaan.
- 25 8. Patenttivaatimuksen 6 tai 7 mukainen painotuote, **tunnettu** siitä, että paperin tai kartongin kumpikin puoli on varustettu polysiloksaanipinnoitteella ja että ainakin toinen puoli käsittää painatuksia.
9. Kuitupohjalle muodostetun polysiloksaanipinnoiteen käyttö toistuvasti käytetäänä elektrofotografisen painatuksen painopintana, joka painuskertojen välillä puhdistetaan painovärin poistavalla orgaanisella liuottimella.
- 30

(57) Tiivistelmä

Keksintö koskee menetelmää polymeeripinnoitteisen paperin tai kartongin käytämiseksi painatusalustana, saatavaa painotuotetta sekä pinnoitteen käyttöä. Keksinnössä on kyse painatusalustan toistuvasta käytöstä, jossa jo kertaalleen painetulta painopinnalta poistetaan painoväri liuottimen avulla ja näin puhdistettua painatusalustaa käytetään uuteen painatukseen. Keksinnön mukaan painopinta muodostuu polysiloksaanista, johon polyesteri- tai styreeniakryylaattipohjaiset toonerit kiinnittyvät siten, etteivät ne ole irrotettavissa mekaanisesti mutta irtoavat pestääessä painopinta sopivalla liuottimella, kuten esim. asetonilla. Polysiloksaa-nipinnoitteinen paperi tai kartonki soveltuu etenkin elektrofotografiseen painatukseen kuivatoonerilla, joka on kiinnitetväissä sulattamalla painopintaan.

Kuvio 1

L 4

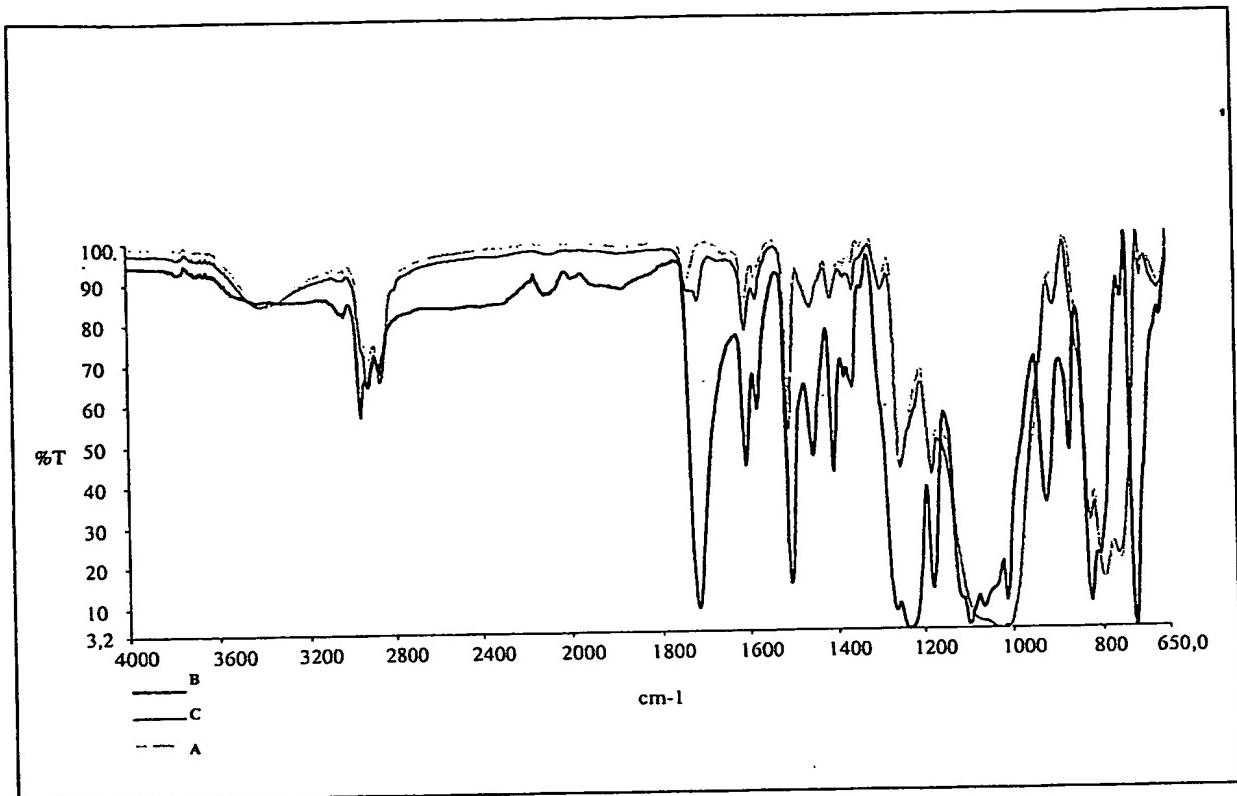


Fig. 1

L4

2

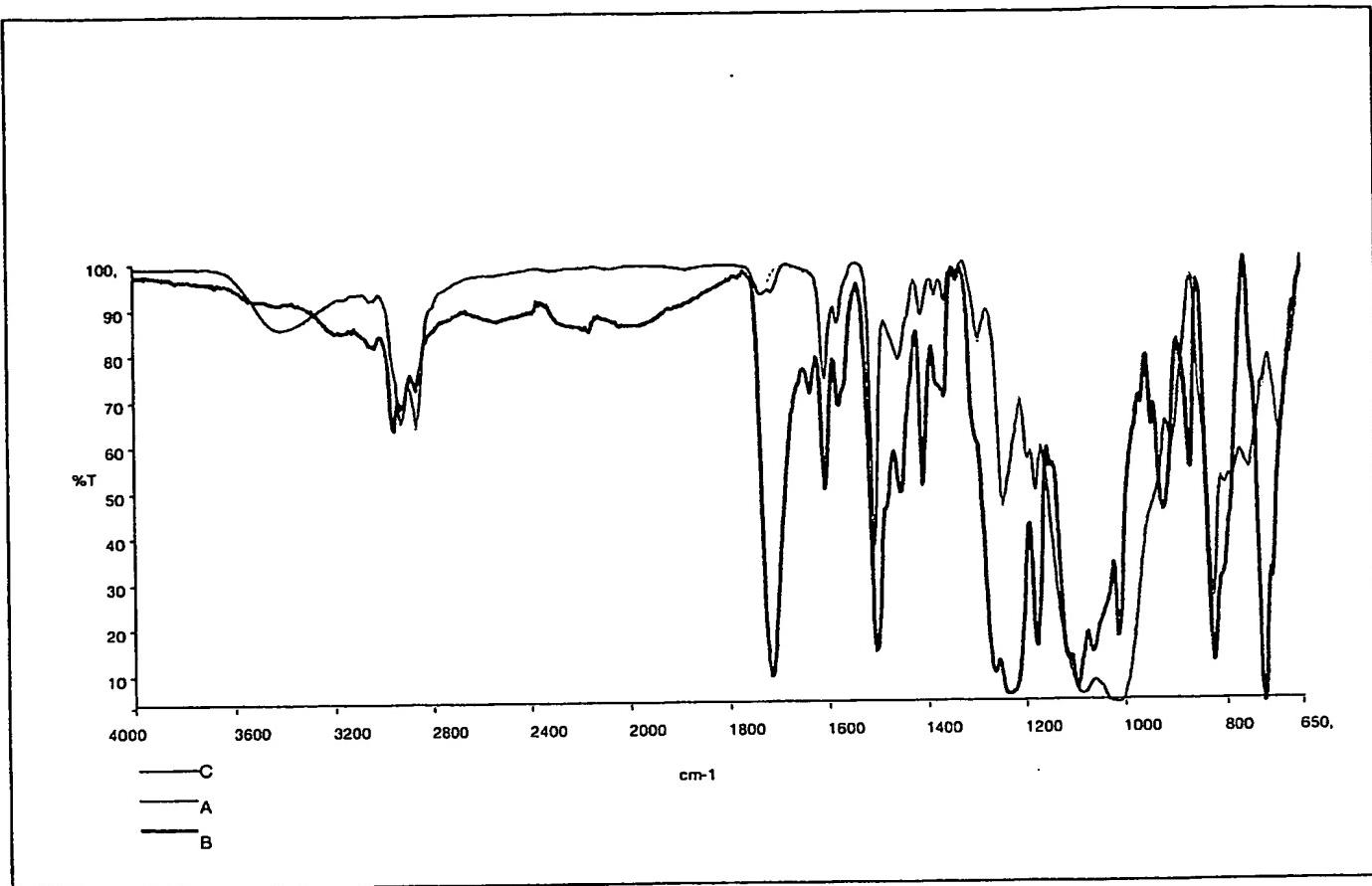


Fig. 2

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT OR DRAWING
- BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- GRAY SCALE DOCUMENTS
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning documents *will not* correct images problems checked, please do not report the problems to the IFW Image Problem Mailbox